

(12)特許協力条約に基づいて公開された国際出願

(19) 世界知的所有権機関
国際事務局



(43) 国際公開日
2004 年 10 月 7 日 (07.10.2004)

PCT

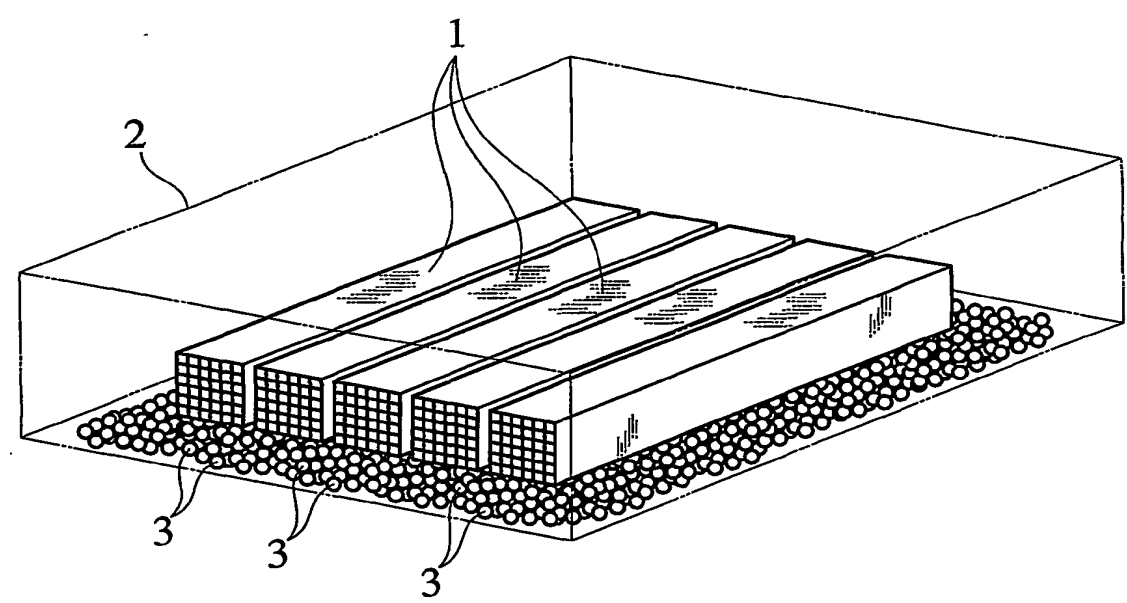
(10) 国際公開番号
WO 2004/085340 A1

- | | | |
|---|---|---|
| (51) 国際特許分類: | C04B 35/64 | (72) 発明者; および |
| (21) 国際出願番号: | PCT/JP2004/004203 | (75) 発明者/出願人 (米国についてのみ): 室井 ゆみ (MUROI, Yumi) [JP/JP]. 山本 良則 (YAMAMOTO, Yoshinori) [JP/JP]. 和田 幸久 (WADA, Yukihisa) [JP/JP]. 市川 周一 (ICHIKAWA, Shuuichi) [JP/JP]. |
| (22) 国際出願日: | 2004 年 3 月 25 日 (25.03.2004) | (74) 代理人: 中村 友之 (NAKAMURA, Tomoyuki); 〒1050001 東京都港区虎ノ門 1 丁目 2 番 3 号 虎ノ門第一ビル 9 階 三好内外国特許事務所内 Tokyo (JP). |
| (25) 国際出願の言語: | 日本語 | (81) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の国内保護が可能): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ, BA, BB, BG, BR, BW, BY, BZ, CA, CH, CN, CO, CR, CU, CZ, DE, DK, DM, DZ, EC, EE, EG, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU, ID, IL, IN, IS, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS, LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NA, NI, NO, NZ, OM, PG, PH, PL, PT, RO, RU, SC, SD, SE, SG, SK, SL, SY, TJ, TM, TN, TR, TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VC, VN, YU, ZA, ZM, ZW. |
| (26) 国際公開の言語: | 日本語 | |
| (30) 優先権データ: | 特願2003-084348 2003 年 3 月 26 日 (26.03.2003) JP | |
| (71) 出願人 (米国を除く全ての指定国について): 日本碍子株式会社 (NGK INSULATORS, LTD.) [JP/JP]; 〒4678530 愛知県名古屋市瑞穂区須田町 2 番 5 6 号 Aichi (JP). | | |

[続葉有]

(54) Title: METHOD FOR MANUFACTURING HONEYCOMB STRUCTURE

(54) 発明の名称: ハニカム構造体の製造方法



(57) Abstract: A method for manufacturing a honeycomb structure wherein a silicon carbide powder, metallic silicon, an organic binder and an alkaline earth metal are mixed and kneaded, to prepare a body, the body is formed into an article having a predetermined shape, the article is calcined, to remove the organic binder, and then the calcined article is fired, which comprises carrying out the firing in a protective container being made of silicon carbide and being provided with a solid containing aluminum placed therein.

(57) 要約: 炭化珪素粉末原料に、金属珪素、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を添加し混合、混練して得られた坯土を所定形状に成形し、この成形体を仮焼して有機バインダを除去した後、焼成することにより製造される。この焼成は、アルミニウムを含有する固体を載置した炭化珪素製の保護容器内で行う。

WO 2004/085340 A1



(84) 指定国 (表示のない限り、全ての種類の広域保護が可能): ARIPO (BW, GH, GM, KE, LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZM, ZW), ユーラシア (AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), ヨーロッパ (AT, BE, BG, CH, CY, CZ, DE, DK, EE, ES, FI, FR, GB, GR, HU, IE, IT, LU, MC, NL, PL, PT, RO, SE, SI, SK, TR), OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM, GA, GN, GQ, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

添付公開書類:

— 国際調査報告書

2文字コード及び他の略語については、定期発行される各PCTガゼットの巻頭に掲載されている「コードと略語のガイダンスノート」を参照。

明細書

ハニカム構造体の製造方法

5 技術分野

本発明は、例えば、自動車排気ガス浄化用のフィルタや触媒担体等に使用されるハニカム構造体の製造方法に関する。

背景技術

10 この種のハニカム構造体は、原料を混合し、所定形状に成形した後、この成形品を焼成用保護容器に載せ、脱脂し、焼成することによって、製造されている。

すなわち、ハニカム構造体は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を添加し混合
15 および混練して得られた坯土を、ハニカム形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、焼成することにより製造される（日本出願公開公報 2002-201082号）。

具体的には、原料として、炭化珪素粉末を使用し、これに
20 金属珪素や、メチルセルロース、ヒドロキシプロピルメチルセルロース、界面活性剤、および水からなる有機バインダを添加して、混練機で混練し、可塑性坯土とする。その後、土練機でさらに混練して坯土を成形し、さらに押出成形機でハニカム形状に成形する。次に、このハニカム成形体に、マイ
25 クロ波および熱風を当てて乾燥し、所定の寸法に切断する。

その後、乾燥体の貫通孔のいずれか一方の開口部を、炭化珪素原料をスラリー化したもので目封じする。この目封じは、乾燥体の両端面で、互い違いになるようにして行う。

さらに、目封じ後の乾燥体は、焼成炉内に配置され、仮焼

および焼成が行われる。仮焼では、成形体中の有機バインダが除去され、焼成では、炭化珪素粒子同士がその粒子表面の一部において金属珪素により結合された構造（Si結合SiC構造）を有する多孔質のハニカム構造体を得られる。

- 5 仮焼とそれに続く焼成では、ボックス状の「さや」やトレイ状の焼成用治具、すなわち耐熱性保護容器が使用される。被焼成体は、これらの保護容器内に収納もしくは載置され、保護容器ごと焼成炉内に配置される。

- 10 仮焼と焼成とで、同一のあるいは別個の保護容器を用いて別工程として行っても良く、また、同一保護容器を用いての連続工程としても良い。

保護容器の素材としては、ムライト質、アルミナ質、コージエライト質等の耐火物が一般的に使用されている（日本出願公開公報H5-262571号）。

- 15 従来のハニカム構造体の製造方法において、アルミナ質の耐火材からなる保護容器を用いたときは、焼成時にアルミニウムの蒸気が被焼成体であるハニカム構造体の炭化珪素粒子の表面に付着し、該表面に酸化アルミニウム、被焼成体中のアルカリ土類金属および金属珪素からなる酸化物相を形成する
20 ため、ハニカム構造体中の金属珪素の濡れ性が向上し、ハニカム構造体中の通気孔表面が滑らかとなり、ハニカム構造体の圧力損失を低減させることができる。しかしながら、アルミナ質の耐火材は、耐久性が悪いため、交換頻度が高く、ひいてはコスト高を招く。

- 25 なお、炭化珪素質の耐火材からなる保護容器を用いれば、アルミナ質の保護容器よりも優れた耐久性を有するが、アルミニウム組成を含まないため、アルミニウム蒸気が発生しない。よって、金属珪素の濡れ性の向上を図ることができず、

ひいてはハニカム構造体の圧力損失の上昇を招く。

発明の開示

5 本発明の目的は、保護容器の耐久性を向上させるとともに、ハニカム構造体の圧力損失を低減することができるハニカム構造体の製造方法を提供することである。

10 上記目的を達成するために、本発明の態様のハニカム構造体の製造方法は、炭化珪素粉末原料、金属珪素原料、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を含む原料を混合及び混練して坏土を形成する工程と、坏土を成形し、成形体を形成する工程と、成形体を仮焼及び焼成する工程とを有し、焼成は、アルミニウムを含有する固体を載置した、炭化珪素製保護容器内で行うことを特徴とする。

15 図面の簡単な説明

図 1 は、本発明の第 1 実施形態のハニカム構造体の製造方法における焼成工程で使用する保護容器内でのアルミニウムを含有する固体（粉粒体）の存在を示す概略透視斜視図である。

20 図 2 A は、本発明の第 2 実施形態のハニカム構造体の製造方法における焼成工程で使用する保護容器内でのアルミニウムを含有する固体（耐火性ブロック体）の第 1 の配置例を示す概略透視斜視図である。

25 図 2 B は、本発明の第 2 実施形態のハニカム構造体の製造方法における焼成工程で使用する保護容器内でのアルミニウムを含有する固体（耐火性ブロック体）の第 2 の配置例を示す概略透視斜視図である。

図 2 C は、本発明の第 2 実施形態のハニカム構造体の製造方法における焼成工程で使用する保護容器内でのアルミニウ

ムを含有する固体（耐火性ブロック体）の第3の配置例を示す断面図である。

発明を実施するための最良の形態

- 5 本発明の実施の形態に係るハニカム構造体は、炭化珪素粉末原料に、金属珪素、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を添加し混合および混練して得られた坯土を所定形状に成形し、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去した後、焼成することにより製造されるが、特に、本実施の形態の製造方法では、仮焼と焼成の内少なくとも焼成が、
- 10 アルミニウムを含有する固体が載置された、炭化珪素製保護容器内で行うことを特徴とする。

このハニカム構造体において、金属珪素は、焼成中に溶けて炭化珪素粒子の表面を濡らし、粒子同士を結合する役割を担っており、S i 結合 S i C 構造を構成している。したがって、本実施の形態の製造方法によれば、S i 結合 S i C 構造を有する多孔質のハニカム構造体を製造することができる。

15

また、ハニカム構造体を使用される炭化珪素は、耐熱性が高いので、例えば、蓄積パティキュレートの熱処理時にしばしば高温に晒されるDPF（ディーゼルパティキュレートフィルター）等に好適に適用されるものである。ハニカム構造体における炭化珪素粉末原料の平均粒径は、例えば本実施の形態の製造方法にて最終的に得られるハニカム構造体の平均細孔径の2～4倍が望ましい。

20

- 25 ハニカム構造体における金属珪素の適切な添加量は、炭化珪素粉末原料の粒径や粒子形状によっても変わるが、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対して5～50重量%の範囲内とする。このときの金属珪素の平均粒径は、例えば炭化珪素粉末原料の平均粒径の50%以下とする。

炭化珪素粒子を骨材として、金属珪素、およびアルカリ土類金属、必要に応じて造孔剤等を配合してなる坯土を、ハニカム形状に滑らかに押出成形するため、成形助剤として1種以上の有機バインダを、炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、例えば外配で2重量%以上添加する（すなわち、炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量を100重量%とする場合に、有機バインダを2重量%添加する）。この有機バインダは、30重量%を越える添加は、仮焼成後に過剰な高気孔率を招き、強度不足に至らしめるため好ましくない。

10 使用するバインダの種類は、特に限定されることはないが、具体的にはヒドロキシプロピルメチルセルロース、メチルセルロース、ヒドロキシエチルセルロース、カルボキシルメチルセルロース、およびポリビニルアルコール、等を挙げることができる。

15 また、ハニカム構造体をフィルタとして使用する場合には、気孔率を高める目的で、坯土の調合時に造孔剤を添加するが、その造孔剤の添加量は、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、外配で30重量%以下とする。

使用する造孔剤の種類は、特に限定されることはないが、
20 具体的にはグラファイト、発泡樹脂、発泡済みの発泡樹脂、小麦粉、澱粉、フェノール樹脂、ポリメタクリル酸メチル、ポリエチレン、ポリメタクリレート、ポリエチレンテレフタレート、等を挙げることができる。造孔剤は、目的に応じて1種または2種以上組み合わせて用いてもよい。

25 また、アルカリ土類金属は、焼成時の金属珪素の濡れ性向上のため、坯土の調合時に添加される。アルカリ土類金属の添加量は、例えば炭化珪素粉末原料と金属珪素の合計量に対し、外配で5重量%以下とする。

使用するアルカリ土類金属の種類は、特に限定されること

はないが、具体的にはカルシウム、ストロンチウム等を挙げることができる。

以上述べた原料を常法により混合及び混練して得られた坯土を、押出成形法等により所望のハニカム形状に成形する。

- 5 次いで、得られた成形体を仮焼して成形体中の有機バインダを除去（脱脂）した後、焼成を行う。仮焼は、金属珪素が溶融する温度より低い温度で実施される。具体的には150～700℃程度の所定の温度で一旦保持してもよく、所定温度域で昇温速度を50℃/h以下にしてもよい。

- 10 仮焼の雰囲気については、酸化雰囲気（大気）でもよいが、成形体中に有機バインダが多く含まれる場合には、仮焼中にそれ等が燃焼して成形体温度を急激に上昇せしめることがあるため、N₂、Ar等の不活性雰囲気で行う。

- 仮焼とそれに続く焼成は、同一のあるいは別個の炉にて、
15 別工程として行ってもよく、また同一炉での連続工程としてもよい。焼成では、炭化珪素粒子が金属珪素で結合される組織を得るために、金属珪素を軟化させる必要がある。金属珪素の融点は1410℃であるので、焼成は、N₂以外のAr等の不活性雰囲気中で1400～1800℃で行う。さらに
20 最適な焼成温度は、微構造や特性値から決定される。

このとき、仮焼と焼成のうち少なくとも焼成は、アルミニウムを含有する固体を炭化珪素製の保護容器内に載置して行う。この保護容器には「さや」或いはトレイ状の焼成治具が含まれる。

- 25 図1、及び図2A～図2Cは、本発明の実施の形態の焼成の状態を示す概略図である。図1は、アルミニウムを含有する固体として、耐火性粉粒体3を使用した第1実施形態を示し、図2A～図2Cは、アルミニウムを含有する固体を耐火性ブロック体4で構成した第2実施形態を示す。このとき保

護容器 2 は、いずれも炭化珪素質の耐火物により形成されている。

- 第 1 実施形態では、図 1 に示すように、ボックス状の保護容器 2 の底面上に耐火性焼成粉粒体 3 の層が形成されており、
5 この層の上に適宜の大きさに切断された仮焼後の成形体（被焼成体）1 が載置され、この状態で焼成が行われる。

- 耐火性焼成粉粒体 3 は、耐火性粒子原料にアルミニウムと有機バインダとを添加して混合及び混練することによって坏土を得、この坏土を適宜焼成後、粉碎したものである。耐火
10 性粒子原料は、酸化物系では Al_2O_3 、 ZrO_2 、 Y_2O_3 、炭化物系では SiC 、窒化物系では Si_3N_4 、 AlN 、その他ムライト等の粒子が用いられる。

- また、第 2 実施形態では、図 2 A～図 2 C に示すように、保護容器 2 中に耐火性ブロック体 4 と共に仮焼後の成形体
15 （被焼成体）1 を載置し、この状態で焼成が行われる。

耐火性ブロック体 4 は、耐火性粒子原料にアルミニウムを混入させて形成される板状体あるいは繊維状体、例えば、炉内の壁面に断熱材として使用されるアルミニウムブロックやアルミニウムファイバが用いられる。

- 図 2 A では、耐火性ブロック体 4 は保護容器 2 の側壁の内
20 壁に沿って載置されると共に、成形体（被焼成体）1 は耐火性ブロック体 4 で囲われた保護容器 2 の底面上に載置されている。

- 図 2 B では、耐火性ブロック体 4 は保護容器 2 の内側に、
25 保護容器 2 の上面を覆うように設けられると共に、成形体（被焼成体）1 は耐火性ブロック体 4 に対向する保護容器 2 の底面上に載置されている。図 2 C では、耐火性ブロック体 4 は成形体（被焼成体）1 の上面および下面とそれぞれ同一大きさに形成されると共に前記上面および下面にそれぞれ接触さ

せて載置されると共に、成形体（被焼成体）1はその上面および下面に耐火性ブロック体4を載置した状態で保護容器2の底面上に載置されている。

図2Cでは、成形体（被焼成体）1の上面および下面に耐火性ブロック体4を載置している。なお、上面および下面のいずれか一方に耐火性ブロック体4を載置して、他方を省略することもできる。

焼成は、これら第1および第2実施形態の状態で保護容器2内の雰囲気をも、 N_2 以外の Ar 等の不活性雰囲気にして行う。仮焼と焼成とが、同一炉での連続工程の場合は、仮焼後に仮焼時の雰囲気から N_2 以外の Ar 等の不活性雰囲気へのガス置換を行った後、焼成が行われる。この焼成により、成形体（被焼成体）1は、 Si 結合 SiC 構造を有する多孔質のハニカム構造体となる。

焼成中、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体3あるいは耐火性ブロック体4）からは、アルミニウムが蒸発し、このアルミニウムの蒸気が成形体（被焼成体）1の炭化珪素粒子の表面に付着し、該表面に酸化アルミニウム、被焼成体中のアルカリ土類金属および金属珪素からなる酸化物相を形成する。これにより、ハニカム構造体中の金属珪素の濡れ性が向上し、排気ガスの流通孔である、ハニカムの内壁表面を平滑化して流路圧力損失を低減させることができ、ひいては焼成後のハニカム構造体の圧力損失を低下させることができる。

また、保護容器2として、炭化珪素製の耐火物を使用するので、保護容器2自体の耐久性の向上を図ることができる。

さらに、第1実施形態では、アルミニウムを含有する固体として、耐火性粉粒体3を使用したのも、固体の表面積を大きくすることができ、これによりアルミニウムの蒸発効率を

高めることができる。

また、第2実施形態では、アルミニウムを含有する固体を耐火性ブロック体4で構成したので、アルミニウムを含有する固体を取り扱う上での利便性を確保することができる。

- 5 また好ましくは、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体3あるいは耐火性ブロック体4）は、成形体（被焼成体）1の重量を1としたときに、固体中のアルミニウムの重量が0.01以上の範囲にあるように形成する。すなわち、
10 1個の保護容器2内の全成形体（被焼成体）1の重量を1としたときに、該保護容器2内の全固体中のアルミニウムの重量が0.01以上の範囲にあるように形成する。このときの被焼成体は、焼成前の乾燥状態のものである。

- 15 上記条件は、ハニカム構造体の金属珪素の濡れ性を向上させ、圧力損失を低下させるために十分なアルミニウム蒸発量を確保できるアルミニウム重量を、被焼成体1との相対重量比で規定したものである。すなわち、上記条件を満たす場合は、焼成時に被焼成体1の周囲をアルミニウム雰囲気を満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られる。

- 20 因みに、被焼成体1の重量を1としたときに、固体中のアルミニウムの重量が0.01以上の範囲にあるときは、製造後のハニカム構造体の圧力損失を低下することができる（圧損低減効果）が、固体中のアルミニウムの重量が0.01未満のときは上記した圧損低減効果を奏することは困難になる。

- 25 また、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体3あるいは耐火性ブロック体4）は、アルミニウムを重量組成比で1%以上含有することが好ましい。

上記条件は、ハニカム構造体の金属珪素の濡れ性を向上させ、圧力損失を低下させるために十分なアルミニウム蒸発量を確保できるアルミニウム重量を、固体中のアルミニウム含

有量で規定したものである。

固体中のアルミニウム含有量が低すぎると、被焼成体 1 の周囲をアルミニウム雰囲気で満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られないので、固体中のアルミニウム含有量を規定している。

因みに、固体中のアルミニウム含有量を 1 重量%以上としたときは、製造後のハニカム構造体の圧力損失を低下することができる（圧損低減効果）が、1 重量%未満としたときは、上記した圧損低減効果を奏することができない。

また好ましくは、第 1 実施形態における耐火性焼成粉粒体 3 は、粒径が 0.01 ~ 1 mm の範囲内にある粉粒体で形成される。

この条件では、大きな表面積に起因するアルミニウムの高蒸発効率を確保しつつ、粉粒体 3 の剥離の際にも被焼成体 1 の破損を伴うことなく、粉粒体 3 を容易に払い落とすことができる。

因みに、耐火性粉粒体 3 の粒径が小さいと、被焼成体 1 との接着が生じて剥離の際に被焼成体が破損する虞があると共に、粒径が大きいと、被焼成体 1 への食い込みが生じて剥離の際に被焼成体 1 が破損する虞がある。すなわち耐火性粉粒体 3 は、粒径が 0.01 mm 未満、あるいは 1 mm を越えるときは、粉粒体 3 の剥離の際の被焼成体 1 の破損確率が高くなる。

また、第 2 実施形態における耐火性ブロック体 4 は、吸水率が 0.05 重量%以上であることが好ましい。

この条件では、耐火性ブロック体の嵩密度を、アルミニウム成分がより蒸発し易くなるに十分なレベルに確保することができる。これにより、焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気で満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られる。

さらに好ましくは、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体 3 あるいは耐火性ブロック体 4）は、焼成時に被焼成体 1 からの離間距離が 50 cm 以下になるように載置される。

5 この条件では、焼成時の被焼成体 1 の周囲を、固体（耐火性焼成粉粒体 3 あるいは耐火性ブロック体 4）から蒸発するアルミニウム雰囲気で満たし、アルミニウムの蒸気を被焼成体 1 へ充分供給することができる。

10 因みに、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体 3 あるいは耐火性ブロック体 4）と被焼成体 1 との離間距離が 50 cm を越えて離間距離が漸大するときは、被焼成体 1 の周囲を満たすアルミニウム雰囲気も徐々に薄くなり被焼成体 1 へのアルミニウム供給量も不足する。

15 实施例

以下、本発明を実施例に基づいてさらに詳細に説明するが、本発明はこれらの実施例に限定されるものではない。

なお、各実施例、参考例のセラミックス構造体は、焼成工程以外については、次の製造条件を使用した。すなわち、平均粒径 $50\text{ }\mu\text{m}$ の SiC 原料粉末と、平均粒径 $5\text{ }\mu\text{m}$ の金属 Si 粉末とを 8 : 2 で配合し、この粉末 100 重量部に対して、メチルセルロース 6 重量部、界面活性剤 2.5 重量部、及び水 24 重量部を加え、均一に混合及び混練して成形用の坯土を作製した。この坯土を押出し成形機を使用して外形 45 mm 、長さ 120 mm 、隔壁 120 mm 、隔壁厚さ 0.43 mm 、セル密度 100 セル/平方インチ ($16\text{ セル}/\text{cm}^2$) のハニカム形状に成形した。続いて、得られた成形体を被焼成体として用い、以下の各条件で仮焼成及び焼成を行った。なお、仮焼成は、大気雰囲気中で、 400°C の条件で、5 時

間行い、焼成は、Ar雰囲気中で1450℃の条件で、2時間行った。

実施例及び参考例における評価は、焼成後のハニカム構造体の、アルミニウムを含有する固体との剥離の際に発生する
5 破損を肉眼観察することによって求められる破損率、および圧力損失を求めることによって行った。圧力損失は、100本のハニカム構造体の平均値として算出し、破損率は、以下の式に基づき算出した。

$$\text{破損率} = (\text{破損が発生したハニカム構造体の数}) / 100$$

10 $N \times 100$

但し、Nは、焼成したハニカム構造体の数を示す。

<実施例1、2>

実施例1及び2は、第1実施形態の態様のものであり、図1に示すように、被焼成体を耐火性粉粒体上に載置した。よ
15 って、固体（耐火性粉粒体）と被焼成体は接触しており、離間距離は0cmである。

耐火性粉粒体として、粒径が0.01～1.00mm、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比は1%のものを使用した。この粉粒体を、被焼成体の重量を1とした場合のアルミニウ
20 ムの重量が、0.000（参考例1（比較例））、0.005（参考例2）、0.007（参考例3）、0.010（実施例1）、0.020（実施例2）になるように炭化珪素質の保護容器2内の底面上に敷き、耐火性焼成粉粒体3の層（支持層）を形成した（図1参照）。その後、支持層上に被焼成体を載置
25 して同一条件で焼成を行い、Si結合SiC構造を有するハニカム構造体を製造した。結果を表1に示す。

表 1

	(アルミニウム重量) /(被焼成体の重量)	破 損 率	ハニカム 構造体の 圧力損失
参考例 1 (比較例)	0.000	0 %	2.6 kPa
参考例 2	0.005	0 %	2.6 kPa
参考例 3	0.007	0 %	2.4 kPa
実施例 1	0.010	0 %	2.2 kPa
実施例 2	0.020	0 %	2.2 kPa

表 1 から解るように、破損率は、実施例 1、2 のもの、および参考例 1 ～ 3 のものを含めた全供試粉粒体に対して破損発生件数は 0 であった。これは破損率は、粉粒体の粒径に大きく依存しており、全供試粉粒体の粒径 0.01 ～ 1.00 mm が適切であったことによる。

また、圧力損失は、粉粒体を全く用いないもの（参考例 1）が 2.6 kPa であるのに対して、参考例では粉粒体を用いたとしても精々 2.4 kPa（参考例 3）で 8 % の圧損低減効果しか得られないが、実施例 1、2 のものは 2.2 kPa となり 15 % の圧損低減効果が得られた。

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量が 0.010 以上の範囲にあることが好ましいことが理解できる。

< 実施例 3、4 >

実施例 3 と 4 は、第 1 実施形態の態様のもので、図 1 に示すように、被焼成体を耐火性粉粒体上に載置した。よって、固体（耐火性粉粒体）と被焼成体の離間距離は 0 cm である。

耐火性粉粒体として、粒径 0.01 ～ 1.00 mm、被焼

成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量が 0.01 のものを使用した。この粉粒体は、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比が、0%（参考例 4（参考例 1 と同じ））、0.5%（参考例 5）、0.7%（参考例 6）、1.0%（実施例 3（実施例 1 と同じ））、3.0%（実施例 4）になるように形成し、それぞれ炭化珪素製の保護容器内に敷いて支持層を形成した。その後、支持層上に被焼成体を載置して同一条件で焼成を行い、Si 結合 SiC 構造を有するハニカム構造体を製造した。その結果を表 2 に示す。

10

表 2

	固体中のアルミニウム重量組成比(酸化物換算)	破損率	ハニカム構造体の圧力損失
参考例 4 (比較例)	0 %	0 %	2.6 kPa
参考例 5	0.5 %	0 %	2.6 kPa
参考例 6	0.7 %	0 %	2.5 kPa
実施例 3	1.0 %	0 %	2.2 kPa
実施例 4	3.0 %	0 %	2.2 kPa

表 2 から解るように、破損率は、実施例 3、4 のもの、および参考例 4～6 のものを含めた全供試粉粒体に対して破損発生件数は 0 であった。これは前述した理由によるものと思われる。

15

また、圧力損失は、粉粒体を全く用いないもの（参考例 4）が 2.6 kPa であるのに対して、参考例では粉粒体を用いたとしても精々 2.5 kPa（参考例 6）で 4% の圧損低減効果しか得られないが、実施例 3、4 のものは 2.2 kPa となり 15% の圧損低減効果が得られる。

20

以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比が 1 % 以上の範囲にあることが好ましいことが理解できる。

<実施例 5、6>

- 5 実施例 5 及び 6 は、第 1 実施形態の耐火性粉粒体を適用したが、被焼成体と耐火性粉粒体とは、相互に離隔するよう保護容器内に載置した。

- 耐火性粉粒体として、粒径 0.01 ~ 1.00 mm、粉粒体中のアルミニウムの重量組成比が 1 %、かつ被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量が 0.01 のものを使用した。この粉粒体は、被焼成体との離隔距離が、150 cm (参考例 7)、100 cm (参考例 8)、70 cm (参考例 9)、50 cm (実施例 5)、30 cm (実施例 6) となるように炭化珪素質の保護容器内に配置した。そして、全供試粉粒体に対し同一条件で焼成を行い、Si 結合 SiC 構造を有するハニカム構造体を製造した。その結果を表 3 に示す。

表 3

	固体と被焼成体との距離	破損率	ハニカム構造体の圧力損失
参考例 7	150 cm	0 %	2.6 kPa
参考例 8	100 cm	0 %	2.6 kPa
参考例 9	70 cm	0 %	2.5 kPa
実施例 5	50 cm	0 %	2.2 kPa
実施例 6	0 cm	0 %	2.2 kPa

- 20 表 3 から解るように、破損率は、被焼成体と耐火性粉粒体が相互に離隔された状態で焼成されるので、当然のことながら全供試粉粒体に対して破損発生件数 0 であった。

また、圧力損失は、最大の離隔距離 (150 cm) の参考

例 7 が 2 . 6 k P a であるのに対して、参考例中、被焼成体に最も近づいた参考例 9 (7 0 c m) ですら 2 . 5 k P a で 4 % の圧損低減効果しか得られないが、実施例 5、6 のものは 2 . 2 k P a となり 1 5 % の圧損低減効果が得られた。

- 5 以上のことから、アルミニウムを含有する固体（耐火性焼成粉粒体 3 あるいは耐火性ブロック体 4）と被焼成体 1 との離間距離が 5 0 c m 以下の範囲にあることが好ましいことが理解できる。

< 実施例 7、8 >

- 10 実施例 7 及び 8 は、第 1 実施形態の態様のものであり、図 1 に示すように、被焼成体を耐火性粉粒体上に載置した。よって、固体（耐火性粉粒体）と被焼成体の離間距離は 0 c m である。

- 耐火性粉粒体として、粉粒体中のアルミニウムの重量組成
15 比が 1 % を使用した。また、被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量を 0 . 0 1 に調整した。さらに、この粉粒体は、その粒径を 0 . 0 0 5 m m 未満（参考例 1 0）、0 . 0 0 5 ~ 0 . 0 1 m m （参考例 1 1）、0 . 0 1 ~ 0 . 1 m m （実施例 7）、0 . 1 0 ~ 1 . 0 0 0 m m （実施例 8）、1 .
20 0 0 ~ 2 . 0 0 m m （参考例 1 2）、2 . 0 0 m m 超（参考例 1 3）に分類すると共に、それぞれの粒径グループを炭化珪素製の保護容器内に敷いて支持層を形成した（図 1 参照）。その後、支持層上に被焼成体を載置して、全粒径グループ共、同一条件で焼成を行い、S i 結合 S i C 構造を有するハニカム
25 ム構造体を製造した。その結果を表 4 に示す。

表 4

	粉粒体粒径	破損率	圧力損失
参考例 10	0.005 mm 未満	100 %	2.1 kPa
参考例 11	0.005 mm ~ 0.01 mm	70 %	2.2 kPa
実施例 7	0.01 mm 0.10 mm	0 %	2.2 kPa
実施例 8	0.10 mm 1.00 mm	0 %	2.2 kPa
参考例 12	1.00 mm 2.00 mm	50 %	2.2 kPa
参考例 13	2.00 mm 超	100 %	2.3 kPa

表 4 から解るように、圧力損失は、実施例 7、8 のものと参考例 10 ~ 13 のものとの間で明確な差がでなかった。これは、耐火性粉粒体の粒径は、金属珪素の濡れ性にはあまり関与していないことを示している。

また、破損率については、実施例 7、8 のものが破損発生率が 0 % であるのに対して、参考例 10 ~ 13 のものは、いずれも 50 % 以上の高い発生率を示している。特に参考例 10、13 のものは、全てのサンプルにおいて焼成後のハニカム構造体に破損が観察された。これは、粒径が 0.001 mm 未満の場合、粉粒体同士が凝集し易くなるばかりでなく、被焼成体へも接着し易くなり、このため取り扱い上の不便さに加えて、焼成体からの粉粒体の払い落としが困難になるためであり、他方、粒径が 2 mm を越える場合、粉粒体が被焼

成体へ食い込み易くなり、このため焼成体からの粉粒体の払い落としが困難になるためである。

5 以上のことから、耐火性焼成粉粒体は、粒径が 0.01 ~ 1.0 mm の範囲内にある粉粒体で構成することが好ましいことが理解できる。

<実施例 9、10>

実施例 9 及び 10 は、第 2 実施形態の態様のもので、固体（耐火性ブロック体）と被焼成体の離間距離を 30 cm（図 2（b）参照）とした。

10 耐火性ブロック体としては、ブロック体中のアルミニウムの重量組成比を 1 %、かつ被焼成体の重量を 1 とした場合のアルミニウムの重量を 0.01 のものを使用した。このブロック体として、ブロック体の吸水率が、0.00 %（参考例 14）、0.01 %（参考例 15）、0.03 %（参考例 16）、
15 0.05 %（実施例 9）、0.10 %（実施例 10）のものを準備し、使用した。耐火性ブロック以外の条件を同一条件として、焼成を行い、Si 結合 SiC 構造を有するハニカム構造体を製造した。その結果を表 5 に示す。

表 5

	固体の吸水率	破損率	圧力損失
参考例 14	0.00 %	0 %	2.6 kPa
参考例 15	0.01 %	0 %	2.6 kPa
参考例 16	0.03 %	0 %	2.4 kPa
実施例 9	0.05 %	0 %	2.2 kPa
実施例 10	0.10 %	0 %	2.2 kPa

20

表 5 から解るように、破損率は、被焼成体と耐火性粉粒体が相互に離隔された状態で焼成されるので、当然のことなが

ら全供試粉粒体に対して破損発生件数は0であった。

また、圧力損失は、吸水率が全く無いもの（参考例14）が2.6 kPaであるのに対して、参考例では吸水率を高くしたとしても精々2.4 kPa（参考例16）で8%の圧損低減効果しか得られないが、実施例9、10のものは2.2 kPaとなり15%の圧損低減効果が得られた。

以上のことから、耐火性ブロック体は、吸水率が0.05%以上の範囲にあることが好ましいことが理解できる。

10 以上説明したように、本発明のハニカム構造体の製造方法によれば、焼成中、アルミニウムを含有する固体から、アルミニウムが蒸発し、このアルミニウムの蒸気が被焼成体の炭化珪素粒子の表面に付着し、該表面に酸化アルミニウム、被焼成体中のアルカリ土類金属および金属珪素からなる酸化物相を形成するので、金属珪素の濡れ性が向上し、ひいては焼成後のハニカム構造体の圧力損失を低減できる可能性があると共に、保護容器として炭化珪素製の耐火物を使用しているので、保護容器が良好な耐久性を示し、プロセスコストの低減を図ることができる。

20 固体中のアルミニウム含有量の合計を、被焼成体の重量に対し0.01以上に設定する場合は、焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気満たす十分なアルミニウム蒸発量が得られ、より確実にハニカム構造体の圧力損失を低減できる。

25 固体中のアルミニウム含有量を酸化物換算で1%以上とする場合は、焼成時に、被焼成体の周囲をアルミニウム雰囲気満たすために十分なアルミニウム蒸発量が得られ、さらに、確実にハニカム構造体の圧力損失を低減できる。

固体として、粉粒体を使用する場合は、固体の表面積を大

きくすることによりアルミニウムの蒸発効率を高めることができるため、一層確実にハニカム構造体の圧力損失を低減できる。

5 また、アルミニウムを含有する固体として粉粒体を使用する場合、その粒径を0.01～1mmとする場合は、大きな表面積に起因するアルミニウムの高蒸発効率を確保しつつ、粉粒体の剥離の際にも被焼成体の破損を伴うことなく、粉粒体を容易に払い落とすことができる。したがって、ハニカム構造体の歩留まり向上に起因してコストの低減化をも図ることができる。

10 さらに、アルミニウムを含有する固体として、耐火性ブロック体を使用した場合は、アルミニウムを含有する固体を取り扱う上での利便性を確保することができる。

15 また、耐火性ブロック体の吸水率を、0.05重量%以上とする場合は、アルミニウムの蒸発効率を高めることができるため、よりハニカム構造体の圧力損失を低減できる。

また、アルミニウムを含有する固体と被焼成体との離間距離を、50cm以内とすれば、アルミニウムの蒸気を被焼成体へ充分供給することができ、一層確実にハニカム構造体の
20 圧力損失を低減できる。

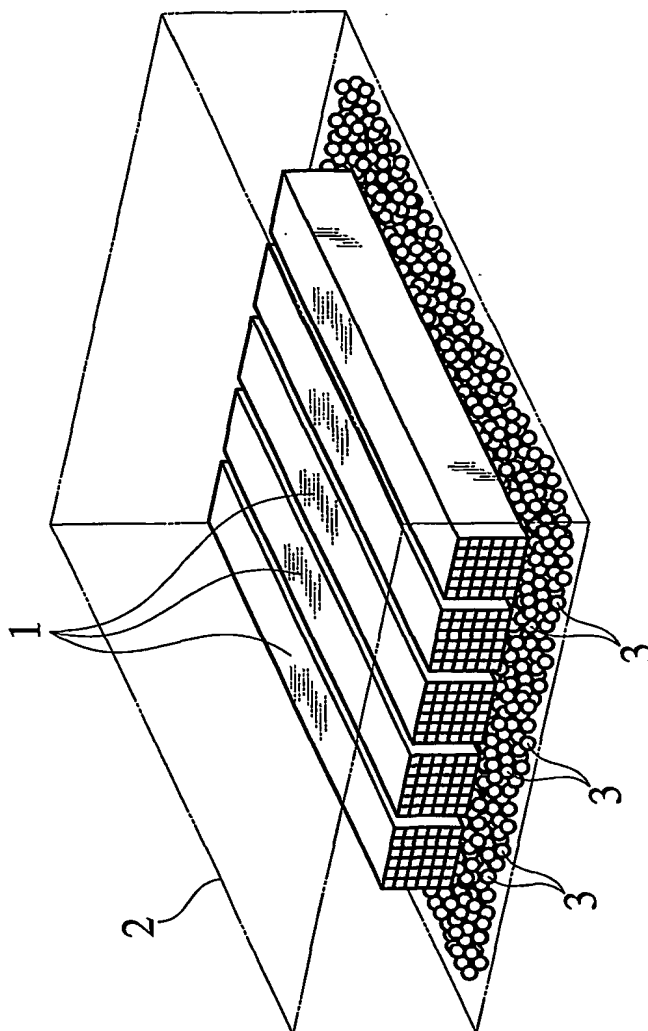
請求の範囲

1. 炭化珪素粉末原料、金属珪素原料、有機バインダ、およびアルカリ土類金属を含む原料を混合及び混練して坯土を形成する工程と、
- 5 前記坯土を成形し、成形体を形成する工程と、
前記成形体を仮焼及び焼成する工程とを有し、
前記焼成は、アルミニウムを含有する固体を載置した、炭化珪素製保護容器内で行う、ハニカム構造体の製造方法。
- 10 2. 前記固体は、被焼成物の全重量に対する、前記保護容器内に載置される前記固体中のアルミニウムの全重量比が0.01以上である、請求項1のハニカム構造体の製造方法。
- 15 3. 前記固体は、アルミニウムを酸化物換算の重量組成比で1%以上含有している、請求項1または2のハニカム構造体の製造方法。
4. 前記固体は、粉粒体である、請求項1～3のいずれか1
- 20 項のハニカム構造体の製造方法。
5. 前記粉粒体は、粒径が0.01～1mmである、請求項4のハニカム構造体の製造方法。
- 25 6. 前記固体は、ブロック体である、請求項1～3のいずれか1項のハニカム構造体の製造方法。
7. 前記ブロック体は、吸水率が0.05重量%以上である、請求項6のハニカム構造体の製造方法。

8. 前記固体は、被焼成体からの離間距離が50cm以下になるように載置されている、請求項1～7のいずれか1項のハニカム構造体の製造方法。

1/2

FIG.1



2/2

FIG.2A

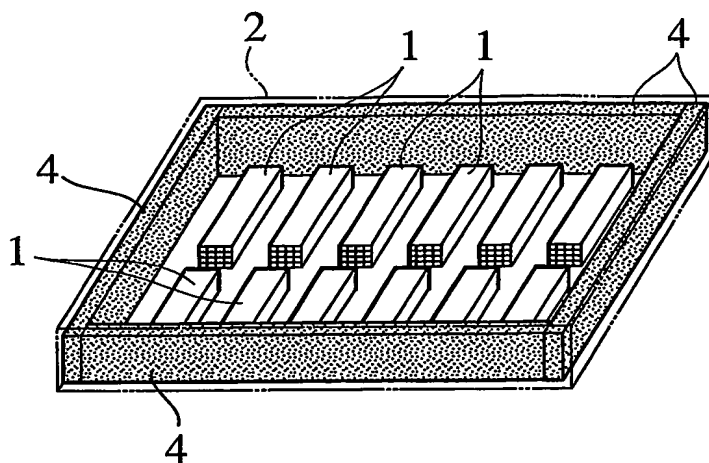


FIG.2B

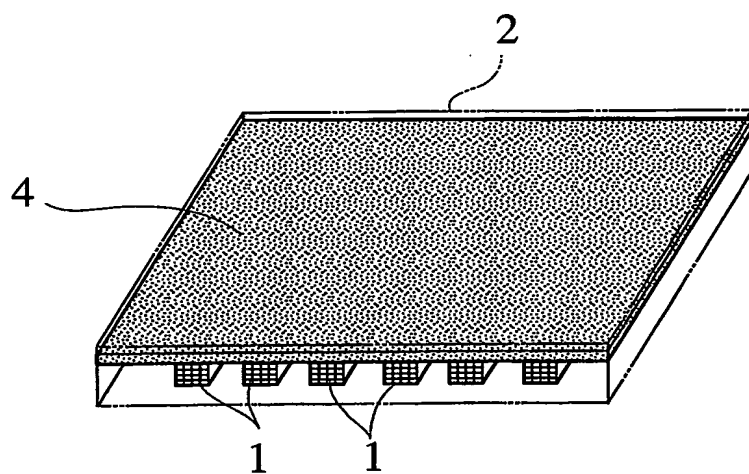
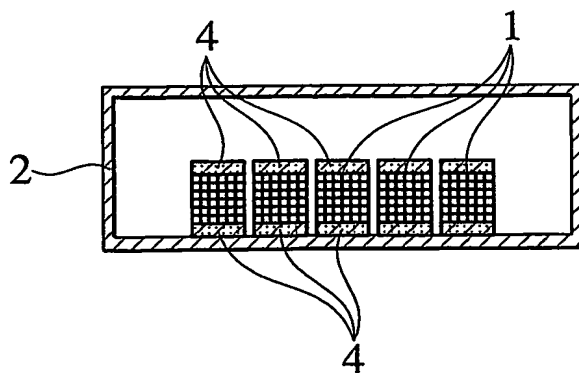


FIG.2C



INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004203

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

Int.Cl⁷ C04B35/64

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

Int.Cl⁷ C04B35/64, C04B35/565, B01J35/04, B01J27/224, B01D39/20, B01D46/00

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Jitsuyo Shinan Koho 1922-1996 Jitsuyo Shinan Toroku Koho 1996-2004
Kokai Jitsuyo Shinan Koho 1971-2004 Toroku Jitsuyo Shinan Koho 1994-2004

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practicable, search terms used)

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 2002-356383 A (NGK Insulators, Ltd.), 13 December, 2002 (13.12.02), Claims & WO 02/81406 A1	1-8
Y	JP 61-291461 A (Toyota Motor Corp.), 22 December, 1986 (22.12.86), Claim 1; page 2, lower right column, lines 1 to 3; page 3, upper left column, lines 11 to 13 (Family: none)	1,8
Y	JP 61-26565 A (Noritake Co., Ltd.), 05 February, 1986 (05.02.86), Claim 1; page 2, lower right column, line 10 to page 3, upper left column, line 3 (Family: none)	1,2,4-7

☒ Further documents are listed in the continuation of Box C.

☐ See patent family annex.

* Special categories of cited documents:

"A" document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

"E" earlier application or patent but published on or after the international filing date

"L" document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

"O" document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

"P" document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

"T" later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

"X" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

"Y" document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art

"&" document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search
03 June, 2004 (03.06.04)

Date of mailing of the international search report
22 June, 2004 (22.06.04)

Name and mailing address of the ISA/
Japanese Patent Office

Authorized officer

Facsimile No.

Telephone No.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International application No.

PCT/JP2004/004203

C (Continuation). DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category*	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
Y	JP 61-106459 A (Asahi Glass Co., Ltd.), 24 May, 1986 (24.05.86), Claims 3, 5; page 4, lower left column, lines 1 to 2 (Family: none)	1, 3, 4-7

A. 発明の属する分野の分類 (国際特許分類 (IPC))
Int. Cl⁷ C04B35/64

B. 調査を行った分野

調査を行った最小限資料 (国際特許分類 (IPC))

Int. Cl⁷ C04B35/64, C04B35/565, B01J35/04, B01J27/224,
B01D39/20, B01D46/00

最小限資料以外の資料で調査を行った分野に含まれるもの

日本国実用新案公報 1922-1996年
日本国公開実用新案公報 1971-2004年
日本国実用新案登録公報 1996-2004年
日本国登録実用新案公報 1994-2004年

国際調査で使用した電子データベース (データベースの名称、調査に使用した用語)

C. 関連すると認められる文献

引用文献の カテゴリー*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	JP 2002-356383 A (日本碍子株式会社) 2002. 12. 13, 特許請求の範囲 & WO 02/81406 A1	1-8
Y	JP 61-291461 A (トヨタ自動車株式会社) 1986. 12. 22, 請求項1, 第2頁右下欄第1-3行, 第 3頁左上欄第11-13行 (ファミリーなし)	1, 8
Y	JP 61-26565 A (株式会社ノリタケカンパニーリミ テド) 1986. 02. 05, 請求項1, 第2頁右下欄第10行	1, 2, 4-7

☒ C欄の続きにも文献が列挙されている。

☐ パテントファミリーに関する別紙を参照。

* 引用文献のカテゴリー

「A」 特に関連のある文献ではなく、一般的技術水準を示すもの
「E」 国際出願日前の出願または特許であるが、国際出願日以後に公表されたもの
「L」 優先権主張に疑義を提起する文献又は他の文献の発行日若しくは他の特別な理由を確立するために引用する文献 (理由を付す)
「O」 口頭による開示、使用、展示等に言及する文献
「P」 国際出願日前で、かつ優先権の主張の基礎となる出願

の日の後に公表された文献

「T」 国際出願日又は優先日後に公表された文献であって出願と矛盾するものではなく、発明の原理又は理論の理解のために引用するもの
「X」 特に関連のある文献であって、当該文献のみで発明の新規性又は進歩性がないと考えられるもの
「Y」 特に関連のある文献であって、当該文献と他の1以上の文献との、当業者にとって自明である組合せによって進歩性がないと考えられるもの
「&」 同一パテントファミリー文献

国際調査を完了した日

03. 06. 2004

国際調査報告の発送日

22. 6. 2004

国際調査機関の名称及びあて先

日本国特許庁 (ISA/JP)

郵便番号 100-8915

東京都千代田区霞が関三丁目4番3号

特許庁審査官 (権限のある職員)

三崎 仁

4T

8928

電話番号 03-3581-1101 内線 3415

C (続き). 関連すると認められる文献		
引用文献の カテゴリ*	引用文献名 及び一部の箇所が関連するときは、その関連する箇所の表示	関連する 請求の範囲の番号
Y	一第3頁左上欄第3行 (ファミリーなし) JP 61-106459 A (旭硝子株式会社) 1986. 05. 24, 請求項3, 請求項5, 第4頁左下欄第1- 2行 (ファミリーなし)	1, 3, 4- 7